

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316406

(P2001-316406A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001.11.13)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 F 2/44  
2/16  
4/28  
14/18

識別記号

F I  
C 0 8 F 2/44  
2/16  
4/28  
14/18

テ-マ-ト(参考)  
B 4 J 0 1 1  
4 J 0 1 5  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-135358(P2000-135358)

(22) 出願日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(71) 出願人 000230249  
日本メクトロン株式会社  
東京都港区芝大門1丁目12番15号  
(72) 発明者 梶田 貴司  
茨城県北茨城市中郷町松井124-29  
(72) 発明者 山田 起正  
茨城県北茨城市磯原町磯原1900-80  
(74) 代理人 100066005  
弁理士 吉田 俊夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体の製造法

(57) 【要約】

【課題】 ヘキサフルオロプロパン、クロロトリフルオロエチレン、ポリフルオロ(アルキルビニルエーテル)等の含フッ素単量体の樹脂状共重合体であって、それを成形したとき成形品の機械的強度を低下させることなく、透明性を改善し得る含フッ素共重合体の製造法を提供する。

【解決手段】 少くとも一種類の含フッ素単量体を含む単量体混合物に対して1/10倍モル量以下の亜リン酸ジエステルの存在下で、単量体混合物をラジカル共重合反応させ、含フッ素共重合体を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少くとも一種類の含フッ素単量体を含む単量体混合物に対して1/10倍モル量以下の亜リン酸ジエステルの存在下で、単量体混合物をラジカル共重合反応させることを特徴とする含フッ素共重合体の製造法。

【請求項2】 ヘキサフルオロプロベン、クロロトリフルオロエチレンまたはポリフルオロ(アルキルビニルエーテル)が含フッ素単量体として用いられる請求項1記載の含フッ素共重合体の製造法。

【請求項3】 亜リン酸ジエステルに対して約1/100~100倍モル量の重合開始剤を用いてラジカル共重合反応が行われる請求項1記載の含フッ素共重合体の製造法。

【請求項4】 水性媒体中で共重合反応が行われる請求項1記載の含フッ素共重合体の製造法。

【請求項5】 請求項1記載の方法で製造された樹脂状含フッ素共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、含フッ素共重合体の製造法に関する。更に詳しくは、透明性などにすぐれた含フッ素共重合体の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 含フッ素共重合体は、耐薬品性、耐油性、耐候性、耐熱性などにすぐれているため、その成形品は産業用から家庭用に至る迄幅広く用いられている。中でも、ヘキサフルオロプロベン[HFP]、クロロトリフルオロエチレン[CTFE]またはポリフルオロ(アルキルビニルエーテル)[FVE]の共重合体、例えばフッ化ビニリデン[VdF]-HFP共重合体、VdF-テトラフルオロエチレン[TFE]-HFP3元共重合体、VdF-CTFE共重合体、VdF-TFE-CTFE3元共重合体、VdF-FVE共重合体、VdF-TFE-FVE3元共重合体、TFE-FVE共重合体等は、VdFまたはTFEの各単独重合体の結晶性を崩す作用を示すため、含フッ素エラストマーとして公知、公用である。

【0003】 一方、これらの共重合体中のHFP、CTFEまたはFVEの共重合率が含フッ素エラストマーと比較して低い領域(約20モル%以下、一般には約0.5~16モル%)では、共重合体が室温条件下で融点を有する樹脂としての特性を示すことが知られている。そして、これらの樹脂状共重合体は、HFPまたはTFEの単独重合体等とは異なり、柔軟性と透明性とを併せ持つ成形品、例えばチューブ、ホース類、フィルム・シート類などの成形材料として注目されている。

【0004】 一般に、これらの樹脂状共重合体に、より高度の柔軟性および透明性を与えるには、HFP、CTFEまたはFVEの共重合率を高めることが有効であるが、共重合率を高めると成形品の機械的強度が大幅に低下するため、自ずから限界がみられる。

【0005】 一方、近年種々の結晶核剤と呼ばれる化合物が市販されており、これを樹脂に配合して成形する

と、成形品の結晶サイズが小さくなり、透明性が改善される。しかしながら、現在入手可能な有機リン化合物系結晶核剤を前記の如き樹脂状含フッ素共重合体に配合して成形すると、成形品の透明性が殆んど改善されないばかりではなく、逆に離型性の悪化や成形品の着色などの好ましからざる副作用がみられるようになる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ヘキサフルオロプロベン、クロロトリフルオロエチレン、ポリフルオロ(アルキルビニルエーテル)等の含フッ素単量体の樹脂状共重合体であって、それを成形したとき成形品の機械的強度を低下させることなく、透明性を改善し得る含フッ素共重合体の製造法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、少くとも一種類の含フッ素単量体を含む単量体混合物に対して1/10倍モル量以下の亜リン酸ジエステルの存在下で、単量体混合物をラジカル共重合反応させ、含フッ素共重合体を製造する方法によって達成される。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 共重合反応に用いられる含フッ素単量体としては、例えばVdF、TFE、HFP、CTFE、FVE、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン等が用いられ、FVEとしてはバーフルオロ(メチルビニルエーテル)、バーフルオロ(エチルビニルエーテル)、バーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、2,2,3,3-ペンタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテル等が用いられる。

【0009】 本発明においては、これらの含フッ素単量体が少くとも一種類用いられて共重合反応されるが、共重合体成形品への透明性付与という観点からは、HFP、CTFE、FVEあるいはエチレン[E]、プロピレン[P]、アルキルビニルエーテル[AVE]等から選ばれる少くとも一種類の単量体を、約20モル%以下、好ましくは約0.5~16モル%共重合させることが好ましい。

【0010】 具体的には、VdF-HFP、VdF-TFE-HFP、VdF-CTFE、VdF-TFE-CTFE、VdF-FVE、VdF-TFE-FVE、VdF-P、VdF-TFE-P、TFE-HFP、TFE-FVE、TFE-P、TFE-AVE等の組合せが好適である。

【0011】 共重合反応は、乳化重合法、けん渦重合法、溶液重合法、塊状重合法等の任意の重合方法で行なうことができるが、重合度を高めかつ経済性の点からは水性媒体中での重合反応、特に乳化重合法で行われることが好ましい。

【0012】 重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等任意のものを用いることができるが、本発明における好ましい重合形態である乳化重合法を行うためには、水溶性過酸化物、特にバーオキシ二硫酸アンモニウム、バーオキシ二硫酸カリウム等が好んで用いられる。

【0013】 本発明方法においては、少くとも一種類の

含フッ素単量体を含む単量体混合物のラジカル共重合反応が、単量体混合物に対して1/10倍モル量以下、好ましくは1/100~1/100,000倍モル量の亜リン酸ジエステルの存在下で行われる。

【0014】亜リン酸ジエステルは、過酸化物から生じたラジカルにより水素原子が引き抜かれ、これが含フッ素オレフィンであるTFE、CTFE、VdF、HFP等に付加反応することが知られている(J. of Fluorine Chemistry 第8巻第115~124頁、1976)。

【0015】この反応においては、これらの含フッ素オレフィンに対して過剰モル量の亜リン酸ジアルキルが用いられているため、含フッ素オレフィンに付加して生じたラジカルは過剰に存在する亜リン酸ジアルキルから水素原子を引き抜き、低分子量のホスホン酸エステルの段階で反応が停止してしまい、重合体を形成させない。

【0016】しかるに、本発明においては、単量体混合物に対して1/10倍モル量以下の亜リン酸ジエステルを用いることにより、単量体混合物の共重合反応を可能とするという、全く新しい知見が得られている。亜リン酸ジエステルを1/10倍モル量以上の割合で用いると、重合体が得られなくなるようになるばかりではなく、たとえ重合体が得られたとしてもその重合度を実用上十分な程度に迄高めることができない。かかる使用割合の亜リン酸ジエステルは、その全使用量を予め反応器内に仕込んでおくこともでき、あるいは反応中に少量ずつ分割して仕込むこともできる。なお、亜リン酸ジエステルは、それに対し重合開始剤が約1/100~100倍モル量、好ましくは約1/10~10倍モル量となるような割合で用いられる。

【0017】亜リン酸ジエステルとしては、例えば亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジブチル等の亜リン酸ジアルキルエステル、亜リン酸ジフェニル等の亜リン酸ジアリールエステル、亜リン酸ジベンジル等の亜リン酸ジアラルキルエステルなどが用いられ、好ましくは亜リン酸ジアルキルエステル、中でも亜リン酸ジイソプロピルが重合反応速

バーフルオロオクタン酸アンモニウム 10g

リン酸水素二ナトリウム 10g

亜リン酸ジイソプロピル

を仕込み、内部空間を窒素ガスで十分に置換した後、イソブロバノール1gを圧入した。その後、フッ化ビニリデン[VdF]27.6モル% テトラフルオロエチレン52.4モル% およびヘキサフルオロプロベン20.0モル%よりなる混合ガスを、内圧が1.0MPa・Gになる迄圧入し、内温を80°Cに昇温させた。

【0024】その後、バーオキシ二硫酸アンモニウム0.37g(1.62ミリモル)を水150ml中に溶解させた重合開始剤水溶液をオートクレーブ内に圧入し、重合反応を開始させた。このとき、内圧は1.65MPa・Gであった。内圧が1.3MPa・G迄低下した時点で、VdF/TFE/HFP(モル比30:57:1

\* 度、生成共重合体重合度などの観点から用いられることが特に望ましい。

【0018】共重合反応に際しては、生成共重合体の分子量を調節するためのメタノール、エタノール、イソブロバノール、酢酸エチル、マロン酸エチル等の連鎖移動剤、反応系内のpHを調節するためのNa<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>等の緩衝能を有する電解性化合物緩衝剤、あるいは亜リン酸ジエステルの作用を阻害しない範囲内で用いられ、重合開始剤とレドックス系を形成させる還元剤等が適宜添加して用いられ、また反応が乳化重合法によって行われる場合には、バーフルオロオクタン酸アンモニウム、バーフルオロヘプタン酸アンモニウム、バーフルオロノナン酸アンモニウム等の乳化剤が少くとも一種類用いられ、好ましくはバーフルオロオクタン酸アンモニウムが用いられる。

【0019】重合反応は、一般に常圧または約10MPa以下、好ましくは約1~5MPaの加圧条件下に、約0~100°C、好ましくは約20~80°Cの温度条件下で行われる。乳化重合法の場合には、得られた含フッ素共重合体の水性分散液に塩化カルシウム、塩化ナトリウム、カリミョウバン等の塩類水溶液を加え、凝析した生成共重合体を水、有機溶媒またはこれらの混合液等で洗浄し、乾燥することにより精製される。

【0020】得られた含フッ素共重合体は、射出成形法、圧縮成形法、押出成形法などの任意の成形法によって、フィルム、シート、チューブ、ホース等に成形される。

【0021】

【発明の効果】本発明方法で得られた樹脂状含フッ素共重合体は、それを成形したとき機械的強度を低下させることなく、透明性を改善させる。

【0022】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0023】実施例1

内容積10Lのオートクレーブ内に、

30 3)混合ガスを分添ガスとして、内圧が1.4MPa・Gになる迄圧入する操作を、生成分散液中の固形分濃度が25重量%になる迄くり返し行った。分添所要時間は、120分間であった。所定の固形分濃度になった時点で、直ちにオートクレーブ内の未反応ガスをバージして反応を停止させた。

【0025】得られた水性分散液に5重量%カリミョウバン水を添加して含フッ素共重合体を凝析し、水洗、乾燥した。1700g(重合率75%)の3元共重合体が得られ、その共重合組成(元素分析、FT-IR、<sup>19</sup>F-NMRによる)はVdF29モル%、TFE57モル%、HFP14モル%で、融点(DSC法による)

は160°C、融解熱量(△H、DSC法による)は9.0 J/g、またメルトフローレート(265°C、荷重5kg)は8.0g/10分であった。

【0026】この含フッ素共重合体を、小型射出成形機(カスタム サイエンティフィックインスツルメント社製モデルCS-183MN)を用いて、可塑化条件240°C、時間5分間、金型温度140°Cの条件下で射出成形し、厚さ2mmの試験片を作製した。

【0027】作製された試験片の透明性を、波長700nm、550nmまたは450nmの可視光吸収スペクトルの透過率として測定すると共に、常態物性[硬さ(ショアA):ASTM D-2240-81準拠、引張強さ:ASTM D-412-83準拠、伸び:ASTM D-412-83準拠]の測定を行った。

#### 【0028】実施例2

実施例1において、亜リン酸ジイソプロピルの代りに同モル量の亜リン酸ジエチル0.224gを用い、またモノマー混合ガス分添所要時間を150分として共重合反応を行ない、同じ共重合組成を有する3元共重合体を得た。この共重合体の融点は162°C、融解熱量は8.0 J/g、メルトフ

\* ローレートは14g/10分であった。

#### 【0029】比較例1

実施例1において、亜リン酸ジイソプロピルを用いずに、またイソプロパノール量を1.5gに変更し、モノマー混合ガス分添所要時間を180分として共重合反応を行ない、同じ共重合組成を有する3元共重合体を得た。この共重合体の融点は161°C、融解熱量は8.5J/g、メルトフローレートは10g/10分であった。

#### 【0030】比較例2

実施例1において、亜リン酸ジイソプロピルを用いずに、また分添モノマー混合ガスの組成をVdF/TFE/HFP(モル比29:55:16)に、イソプロパノール量を0.5gにそれぞれ変更し、モノマー混合ガス分添所要時間を160分として共重合反応を行った。得られた3元共重合体の共重合組成はVdF29モル%、TFE55モル%、HFP16モル%で、融点は152°C、融解熱量は5.9J/g、メルトフローレートは17g/10分であった。

【0031】以上の各実施例および比較例における測定結果は、次の表に示される。

表

測定項目		実-1	実-2	比-1	比-2
[可視光透過率]					
700nm	(%)	82	78	63	75
550nm	(%)	70	68	50	64
450nm	(%)	57	54	34	50
[常態物性]					
硬さ	(ショアA)	95	95	95	94
引張強さ	(MPa)	38.2	37.2	35.8	14.8
伸び	(%)	370	360	380	400

【0032】以上の結果から、次のようなことがいえる。

(1)各実施例と比較例1との対比から、亜リン酸ジエステルの存在下で製造された含フッ素共重合体は、同一組成、同程度の結晶性(融点、融解熱量)、同程度の分子量(メルトフローレート)の亜リン酸ジエステル非存在下で製造されたものよりは、より良好な可視光透過性を示す※

30※ ことが分る。

(2)比較例2では、共重合組成をHFPリッチに変更し、結晶性を低下させることにより可視光透過性の改善を図ったが、各実施例のものには及ばなかった。

(3)亜リン酸ジイソプロピルは、亜リン酸ジエチルよりも重合速度が早く、製造コストからみて有利である。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成12年9月14日(2000.9.1)

4)

#### 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

★ パーフルオロオクタン酸アンモニウム 10g

リソ酸水素二ナトリウム 10g

亜リン酸ジイソプロピル 0.27g(1.62ミリモル;含フッ素単量

体混合物に対して1/15385モル)

ン[VdF]27.6モル% テトラフルオロエチレン52.4モル% およびヘキサフルオロプロベン20.0モル%よりなる混合

を仕込み、内部空間を窒素ガスで十分に置換した後、イソプロパノール1gを圧入した。その後、フッ化ビニリデ

ガスを、内圧が1.0MPa・Gになる迄圧入し、内温を80°C \* \* に昇温させた。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 AA03 AA05 BB01 BB02 DA01  
DA02 DA03 DA04 KB02 KB03  
KB22 KB29 PA46 PB40 PC02  
PC06 PC07 PC08 PC13  
4J015 AA01 BA02 BA03  
4J100 AC23P AC24P AC25P AC27P  
AC30P AG08P AG36P BB17P  
BB18P CA01 CA04 DA24  
DA43 DA48 DA50 DA51 DA62  
FA03 FA19 FA20 FA21 JA57